

551,185

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087993 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 22/73**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002751

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2004 (17.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 700.4 31. März 2003 (31.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BEHR GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Mauserstrasse
3, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOGER, Snjezana**
[HR/DE]; Rechbergstrasse 4, 73734 Esslingen (DE).
ENGLERT, Peter [DE/DE]; Heideweg 7/1, 74177 Bad
Friedrichshall (DE). **PFITZER, Mathias** [DE/DE];
Danzinger Strasse 17, 73421 Aalen (DE). **TRAUTWEIN,**
Ingo [DE/DE]; Turmstrasse 45, 74321 Bietigheim-Bissin-
gen (DE). **SEDLMEIR, Sabine** [DE/DE]; Kurfürsten-
strasse 71, 74821 Mosbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BEHR GMBH & CO. KG**; In-
tellectual Property, G-IP, Mauserstrasse 3, 70469 Stuttgart
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PIECES HAVING A MODIFIED SURFACE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OBERFLÄCHENMODIFIZIERTER WERKSTÜCKE

(57) Abstract: The invention relates to a method for modifying piece surfaces consisting in bringing pieces into contact with at least one type of a modifying agent in such a way that the modification of the surface is carried out.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Oberflächenmodifikation von Werkstücken, wobei die Werkstücke mit mindestens einem modifizierenden Mittel so in Kontakt gebracht werden, dass eine Oberflächenmodifikation auftritt.

WO 2004/087993 A2

10 **„Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke“**

15 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus Metall und/oder einer oder mehrerer Legierungen, die mittels dieser Verfahren hergestellten Werkstücke sowie Verfahren zur Verbindung zumindest zweier solcher Werkstücke.

20 Die direkte Beschichtung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen mittels organischer Beschichtungssysteme ist aufgrund der geringen Haftfähigkeit der organischen Beschichtungssysteme auf dem Aluminium nahezu unmöglich. Zur Verbesserung der Haftvermittlung zwischen Ausgangswerkstoff und organischen Beschichtungssystemen ist es daher bekannt, Aluminium oder Aluminiumlegierungen einer sogenannten Böhmit-Behandlung zu unterziehen, wobei heißes Wasser oder heißer Dampf, gegebenenfalls zusammen mit Ammoniak oder Aminen, mit dem Werkstück in Verbindung gebracht wird, so dass eine Aluminiumoxid- bzw. Böhmit-Schicht gebildet beziehungsweise verstärkt wird. Diese ermöglicht dann das Aufbringen einer organischen Beschichtung. Die EP 1 142 663 A1 beschreibt Böhmitverfahren, im Rahmen derer deionisiertes Wasser bei Temperaturen von etwa 100°C oder Dampf bei Temperaturen von 150°C eingesetzt wird, um Aluminiumteile oberflächlich zu modifizieren. Aus der US 3,945,899 geht eine Böhmit-Behandlung von Aluminiumteilen mit Wasser einer Temperatur von 65 bis 30 100°C beziehungsweise Dampf mit Temperaturen von 100 bis 180°C hervor,

- 2 -

wobei der Zusatz von Aminen und Ammoniak eine nochmalige Verstärkung der Aluminiumoxidschicht bewirkt.

5 Aus dieser Schrift ist es auch bekannt, Aluminium oder dessen Legierungen einer chemischen Oberflächenbehandlung unter Einsatz von wässrigen Lösungen von Chromaten oder Phosphaten zu unterziehen, um auf diese Weise einerseits die Haftfähigkeit zu erhöhen und andererseits die Korrosionsanfälligkeit zu reduzieren. Diese sogenannte Konversionsbehandlung ist auch aus Stolzenfels (Industrie-Lackierbetrieb, Nr. 3, Seite 93-98, Curt R. Vincentz Verlag) bekannt, welche Chromatierungen von Aluminium-
10 Werkstücken bei Temperaturen von 20 bis 50°C beschreibt. Riese-Meyer et al. (Aluminium 1991, Nr. 12, Seite 1215-1221) beschreibt chemische Konversionsbehandlungen mittels schichtbildender Phosphatierungen und Chromatierungen, wodurch die Lackhaftung und der Korrosionsschutz von Aluminium-Werkstücken verbessert werden können. Auch gemäß dieser
15 Druckschrift wird die Chromatierung bei einer Temperatur von 20 bis 30°C beziehungsweise 30 bis 40°C durchgeführt.

Die vorgenannten Verfahren erweisen sich jedoch unter anderem aufgrund energetischer Überlegungen als nachteilig. Da die gemäß dem Stand der Technik zu modifizierenden Werkstücke in der Regel Raumtemperatur aufweisen, d.h. gegenüber einem vorhergehenden Löt- oder Fügeprozess in
20 abgekühltem Zustand eingesetzt werden, ergibt sich ein erhöhter Handlungs- und Zeitbedarf bei der Oberflächenmodifizierung solcher Werkstücke. Überdies neigen die im Stand der Technik zu modifizierenden Formkörper aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgrund des nach der Herstellung durchgeführten langsamen Abkühlprozesses zur sogenannten Grobkornbildung.
25

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, die vorgenannten Nachteile überwindende Verfahren bereitzustellen, insbesondere Verfahren bereitzustellen, die in kostengünstigerer Weise haftverbesserte und/oder korrosionsgeschütztere Werkstücke aus Aluminium
30 oder Aluminiumlegierungen bereitstellen, insbesondere solche, deren Struktur sich bei gleicher oder verbesserter Korrosionsbeständigkeit und

Haftvermittlung durch eine verringerte Grobkombildung im Vergleich zu herkömmlich hergestellten Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Werkstücken auszeichnet.

5 Die vorliegende Erfindung löst das ihr zugrundeliegende technische Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus Aluminium oder einer oder mehreren Aluminiumlegierungen umfassend das Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes, welches eine Temperatur von 40 bis 700°C, vorzugsweise 80 bis 550°C, insbesondere 300 bis 550°C aufweist, und das anschließende Behandeln
10 dieses Werkstückes bei der genannten Temperatur mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt des oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das mindestens eine modifizierende Mittel eine Temperatur von – 200°C bis 100°C, bevorzugt höchstens 80°C und insbesondere mindestens 0°C, vorzugsweise 20 bis 65°C aufweist. Die Erfindung löst das ihr
15 zugrundeliegende Problem also insbesondere dadurch, dass ein an seiner Oberfläche zu modifizierendes Werkstück mit einer relativ hohen Temperatur bereitgestellt wird und mit mindestens einem modifizierenden Mittel, welches eine niedrigere Temperatur aufweist, in Kontakt gebracht wird, wobei ein oberflächenmodifiziertes Werkstück hergestellt wird.

20 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem Werkstück ein beliebig ausgebildeter Gegenstand verstanden, der beispielsweise als Formkörper, also Körper definierter Gestalt, aber auch als Granulat oder Pulver vorliegen kann. In bevorzugter Ausführungsform liegt das Werkstück als Wärmetauscher oder wesentlicher Bestandteil desselben vor.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das zu modifizierende Werkstück aus Aluminium, Magnesium, Kupfer oder einer oder mehreren Aluminium- und/oder Magnesium- und/oder Kupferlegierungen aufgebaut, d.h. besteht aus Aluminium oder einer oder mehreren Legierungen oder enthält Aluminium oder eine oder mehrere Aluminiumlegierungen
30 im Wesentlichen, zum Beispiel in Anteilen zu mindestens 50, 60, 70, 80, 90, 95 und insbesondere 99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Werkstückes.

Die Erfindung sieht in ihrer ersten Ausgestaltung vor, dass das Werkstück, dessen Oberfläche zu modifizieren ist, in erhitzter Form bereitgestellt wird, wobei das zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 40 bis 700°C, insbesondere 100 bis 550°C, vorzugsweise 150 bis 550°C und besonders bevorzugt 300 bis 550°C aufweist. Dies kann in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch erreicht werden, dass das Werkstück in noch heißer Form direkt im Anschluss an seinen Herstellprozess, z.B. nach dem Austritt aus einer Lötzone, nach thermischen Fügeprozessen, oder nach Aufheizen in Kammeröfen unter Ausnutzung vorhandener Wärmekapazität dieser Werkstücke erfindungsgemäß eingesetzt wird. Das eine der vorgenannten Temperaturen, zum Beispiel eine Temperatur von 80 bis 550, insbesondere 300 bis 550°C aufweisende Werkstück wird also unter Ausnutzung seiner noch vorhandenen erhöhten Temperatur behandelt, d.h. mit mindestens einem oberflächenmodifizierenden Mittel so in Kontakt gebracht, dass die angestrebte Oberflächenmodifikation des Werkstückes erreicht wird.

Die erfindungsgemäß angestrebte Oberflächenmodifikation ist dabei eine chemische Konversion, das heißt die Ausbildung einer Konversionsschicht und/oder eine Ausbildung oder Verstärkung einer Böhmiterschicht oder Aluminiumoxidschicht. Die erfindungsgemäß angestrebte Oberflächenmodifizierung kann in einer bevorzugten Ausführungsform auch in dem Einbau korrosionsinhibierender Stoffe in die Aluminiumoxid- beziehungsweise Böhmiteschicht liegen, und/oder in der Erzeugung von Konversionsschichten durch chemisch- physikalische Modifizierung gegebenenfalls vorhandener Flussmittelschichten.

So kann vorgesehen sein, dass Werkstücke, die aufgrund eines vorhergehenden CAB-Lötverfahrens bereits eine CAB-Flussmittelschicht aufweisen, mittels der erfindungsgemäßen Vorgehensweise dergestalt behandelt werden, dass die vorhandene CAB-Flussmittelschicht chemisch-physikalisch modifiziert wird. Die erfindungsgemäße Vorgehensweise kann in einer Dotierung der vorhandenen Flussmittelschicht, zum Beispiel mit Metallen der Hauptgruppen I, II, III oder IV oder der Nebengruppen, insbesondere IV bis VI oder/und einer Erhöhung des Sauerstoff-Anteils resultieren. Die erfin-

dungsgemäße Behandlung resultiert unter anderem in einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit.

Der erfindungsgemäß bevorzugte Einsatz eines modifizierenden Mittels mit einer geringen Temperatur, insbesondere einer Temperatur von -200°C bis 100°C , bevorzugt 0 bis 80°C , besonders bevorzugt 20 bis 65°C , führt bei Behandlung eines Werkstückes mit einer hohen Temperatur von 80 bis 700°C , insbesondere 300 bis 550°C zu einer raschen Abkühlung des Werkstückes und damit in vorteilhafter Weise zu einer Unterdrückung beziehungsweise Reduzierung der Grobkornbildung im Werkstück. Die erhaltenen Werkstücke unterscheiden sich daher unter Umständen in ihrer Struktur vorteilhaft von in herkömmlicher Weise hergestellten Werkstücken.

Die erfindungsgemäß bevorzugt vorgesehene Behandlung von Flussmittel (CAB)-beschichteten Werkstücken führt unter Umständen zu einem vorteilhaften schuppigen, geschlossenen und abgerundeten Erscheinungsbild der Flussmittelschicht des Aluminiumteils, das sich von dem offenporigen, kantigen und plättchenartigen Erscheinungsbild unbehandelter Flussmittelbeschichteter Aluminiumteile unterscheidet.

In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird das vorliegende technische Problem gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus einem Metall und/oder einer oder mehreren Legierungen, umfassend das Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes und das Behandeln dieses Werkstückes mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt eines oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das mindestens eine modifizierende Mittel eine Temperatur von 80 bis 550°C , vorzugsweise 100 bis 200°C , bevorzugt 150 bis 200°C aufweist.

In dieser Ausgestaltung der Erfindung kann das zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 15 bis 80°C , insbesondere 40 bis 65°C , aber auch 20 bis 60°C , insbesondere 20 bis 40°C , bevorzugt 20 bis 30°C oder von 80 bis 700°C , vorzugsweise 100 bis 700°C , bevorzugt 150 bis 700°C , insbesondere 300 bis 550°C aufweisen. Auch diese Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ermöglicht die vorteilhafte Oberflächenmodifikation ei-

- 6 -

5 nes Werkstückes, insbesondere die Erzeugung einer Metalloxid- oder Böhmitschicht, die Verstärkung einer vorhandenen Metalloxid- oder Böhmitschicht, den Einbau korrosionsinhibierender Stoffe in eine Metalloxid- oder Böhmitschicht und/oder die Erzeugung von Konversionsschichten durch chemisch-physikalische Modifikation, insbesondere von Flussmittelschichten.

10 Nach der Oberflächenmodifikation des Werkstückes können die Werkstücke in üblicher Weise weiterbehandelt, insbesondere gespült und getrocknet werden. Es kann selbstverständlich auch eine weitere Beschichtung, zum Beispiel mittels organischer Beschichtungssysteme erfolgen. Das vorliegende Verfahren stellt also einen Ausschnitt aus dem Herstellprozess eines Werkstückes, zum Beispiel eines Wärmetauschers, dar. Die erfindungsgemäß vorgesehene Herstellweise führt im Rahmen dieses Herstellverfahrens zu einer Verringerung der Herstellkosten für Werkstücke, zur Einsparung von Energie und Ressourcen, insbesondere durch Nutzung vorhandener Wärmekapazitäten der Werkstücke und zum reduzierten Einsatz beziehungsweise zur Vermeidung des Einsatzes von aggressiven Chemikalien zur Oberflächenbehandlung.

20 Als modifizierendes Mittel kommen unter Umständen alle bekannten chemischen Elemente, Verbindungen, Gemische oder sonstige Zusammensetzungen in Frage. Ein vorzugsweise eingesetztes modifizierendes Mittel ist eine oder mehrere Verbindungen, insbesondere ein oder mehrere Metallsalze eines oder mehrerer Elemente der Nebengruppen des PSE, insbesondere der Nebengruppen IV bis VI des PSE (Periodensystem der Elemente), zum Beispiel Titan, Hafnium, Vanadium, Tantal, Molybdän, Wolfram und insbesondere Zirkonium.

30 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das modifizierende Mittel eine oder mehrere Verbindungen, insbesondere ein oder mehrere Metallsalze eines oder mehrerer Elemente der Hauptgruppen I, II, III und/oder IV des Periodensystems der Elemente sein, zum Beispiel ein Metallsalz von Beryllium, Barium, insbesondere von Magnesium oder Calcium oder Natrium oder Kalium.

- 7 -

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das modifizierende Mittel eine oder mehrere Verbindungen eines oder mehrerer Elemente der Hauptgruppen V, VI, VII und/oder VIII des Periodensystems der Elemente sein.

- 5 In bevorzugter Ausführungsform der Erfindung können die vorgenannten Metalle in Salzform mit Anionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chloriden, Carbonaten, insbesondere Hydrogencarbonaten, Nitraten, Sulfaten, Peroxiden und Phosphaten vorliegen. Insbesondere die Metallsalze der Elemente der Hauptgruppe I und II, zum Beispiel Kalium, Natrium und Kalzi-
10 um, können als Lauge, also KOH, NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$, oder als Borat, Aluminat, Silikat oder Halogenid, insbesondere Fluorid, vorliegen.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das mindestens eine modifizierende Mittel ein CAB-Flussmittel („controlled atmosphere brazing“) der allgemeinen Formel $\text{K}_x\text{Al F}_y$ mit x gleich 1 bis 3 und y = 4 bis 6,
15 zum Beispiel Kaliumaluminiumhexafluorid und/oder Cs_xAlF_y .

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als modifizierendes Mittel ein Ammoniumsalz, wie beispielsweise Ammoniumfluorid oder Ammoniumcarbonat, Kaliumfluorid, Natrium- oder Kaliumsilikat, Natrium- oder Kaliumborat, Natrium- oder Kaliumaluminat, vernetzbare, insbesondere metallorganische, wie beispielsweise zirkon- oder titanorganische, oder siliziumorganische Verbindungen oder auch Wasserstoffperoxid eingesetzt.
20

- In besonders bevorzugter Ausführungsform werden zur Behandlung des Werkstückes das CAB-Flussmittel, Ammoniumsalz und/oder Kaliumfluorid in alkalischer Phase insbesondere in Form wässriger bevorzugt alkalischer Lösungen oder alkalischer Dämpfe oder Aerosole eingesetzt.
25

- Die Metallverbindungen eines der Elemente der Nebengruppen, insbesondere Nebengruppen IV bis VI, beziehungsweise der Hauptgruppe I, II, III oder IV können in organischer und/oder anorganischer Phase, vorzugsweise in wässriger Phase vorliegen, insbesondere in flüssiger oder gasförmiger Phase, vorzugsweise in Aerosolform oder als Dampf. Das zur Lösung eingesetzte Wasser ist vorzugsweise vollentsalztes Wasser.
30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, als modifizierendes Mittel zur Behandlung der Oberfläche des Werkstücks Wasser, vorzugsweise vollentsalztes und destilliertes Wasser einzusetzen. Selbstverständlich ist es erfindungsgemäß auch möglich, als oberflächenmodifizierendes Mittel wässrige Lösungen von Ammoniak, von Aminen, insbesondere primären, sekundären oder tertiären Aminen, zum Beispiel Mono-, Di- oder Triethanolamine, Dimethylethanolamine, organischen Säuren oder Salzen von Ammoniak, Aminen, halogenierten organischen Verbindungen und/oder organischen Säuren einzusetzen. Selbstverständlich können auch Gemische der vorgenannten modifizierenden Mittel eingesetzt werden.

Bevorzugt kommt eine Lösung von 0,1 – 1 % KOH und/oder 0,1 – 1 % NH_4OH und/oder 0,1 – 1 % K_xAlF_y ($x = 1$ bis 3, $y = 4$ bis 6) und/oder 0,1 – 1 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und/oder 0,1 – 1 % Salze der Elemente der Nebengruppen IV bis VI des PSE in vollentsalztem Wasser zum Einsatz.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Ausgangswerkstück für das erfindungsgemäße Verfahren ein aus einem CAB-Lötverfahren resultierendes CAB-flussmittel beschichtetes Werkstück verwendet, welches mit einem oder mehreren der eingesetzten modifizierenden Mitteln unter den angegebenen Bedingungen behandelt wird. Dabei kann insbesondere bei Behandlung der Oberfläche mit Wasser oder wässrigen Lösungen eine modifizierte Oberfläche mit einem erhöhten Sauerstoffanteil erhalten werden, wobei diese je nach Art des eingesetzten modifizierenden Mittels auch dotiert sein kann, zum Beispiel mit einem oder mehreren der Metalle der Hauptgruppe I, II, III oder IV oder der Nebengruppen, insbesondere der Nebengruppen IV bis VI, oder sonstiger eingesetzter modifizierender Mittel.

Die Erfindung sieht in einer anderen bevorzugten Ausführungsform vor, dass das Metallsalz, das CAB-Flussmittel, Ammoniumsalz und/oder Kaliumfluorid oder ein anderer Bestandteil des modifizierenden Mittels in einer Matrix, zum Beispiel einer Matrix aus organischen und/oder anorganischen Lösemitteln oder Mischungen davon zur Behandlung der Oberfläche des Werkstückes eingesetzt wird. Die Matrix enthält dabei metallorganische, insbesondere

siliziumorganische Verbindungen. Insbesondere enthält die Matrix organische und/oder anorganische Polymere, oder auch ein Gemisch der genannten Stoffe.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, das Metallsalz, das CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid und/oder Kaliumfluorid oder ein anderer Bestandteil des modifizierenden Mittels bei der Behandlung in einer Konzentration von 10 ppm bis 100000 ppm, bevorzugt von 50 ppm bis 10 000 ppm, einzusetzen.

10 Das mindestens eine modifizierende Mittel wird mit dem zu modifizierenden Werkstück vorzugsweise in Kontakt gebracht, indem das Werkstück in das mindestens eine Mittel eingetaucht und imprägniert wird, oder indem es mit dem mindestens einen modifizierenden Mittel gespült oder geflutet und dabei imprägniert wird, oder indem das mindestens eine modifizierende Mittel auf
15 das Werkstück gesprüht wird, insbesondere mittels sogenannter Airless- oder Ultraschall-Zerstäubung oder in sonstiger Form in Kontakt gebracht wird.

In einer besonderen Ausführungsform kann vorgesehen sein, das modifizierende Mittel unter gegenüber Atmosphärendruck erhöhtem Druck auf das Werkstück einwirken zu lassen. Bei einer Besprühung kann neben Druckluft
20 auch ein anderes Gas zum Einsatz kommen, zum Beispiel Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Ozon oder Dampf.

Als Metallsalze finden beispielsweise wässrige Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ Verwendung, insbesondere mit Konzentrationen zwischen 0,1% und 5%, wobei deren pH-Wert bevorzugt zwischen 5,5 und 7,5 bis 8. Die
25 Anwendungstemperatur liegt dabei vorteilhafterweise zwischen 40°C und 60°C. Auch ist es unter Umständen von Vorteil, 0,005% bis 5% Tetraethylammoniumtetrafluoroborat zuzufügen.

Insbesondere wird mit einer solchen Lösung ein gelöteter, vorzugsweise CAB-gelöteter Wärmeübertrager behandelt.

- 10 -

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform weist das zumindest eine modifizierende Mittel ein Biozid auf. Beispielsweise bei einem Wärmeübertrager in einer Heizungs- und/oder Klimaanlage ist eine hierdurch resultierende Keimhemmung erwünscht.

- 5 Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird durch das modifizierende Mittel eine oxidationshemmende Wirkung erreicht, indem das Mittel einen Oxidationshemmer aufweist oder mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens auf der Oberfläche aufweist. Ein Oxidationshemmer ist beispielsweise durch eine Metalloxid- oder Böhmitschicht gegeben.
- 10 Die Erfindung betrifft selbstverständlich auch mittels der vorgenannten Verfahren hergestellte oberflächenmodifizierte Werkstücke, insbesondere oberflächenmodifizierte Wärmetauscher aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen.
- 15 In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung wird das oberflächenmodifizierte Werkstück in einem weiteren Schritt mit einem oder mehreren organischen oder anorganischen Beschichtungssystemen versehen, welches besonders vorteilhaft keimhemmende und/oder hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften aufweist. Ein Aufbringen solcher lackähnlichen Schichten ist sowohl ohne als auch mit einem dazwischenliegenden Trocknungsschritt möglich.
- 20 Die Erfindung wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Verbindung zweier oder auch mehrerer Werkstücke gemäß Anspruch 24. Ein Fertigungsprozeß, der ein solches Verfahren beinhaltet, ist schnell durchführbar, so daß ein Fertigungsaufwand reduzierbar ist. Dies gilt insbesondere für Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung mehrerer Werkstücke, ist jedoch
- 25 auch bei anderen Verbindungsverfahren wie beispielsweise mechanischem Fügen gegeben, wobei unter Umständen die Notwendigkeit eines (Wieder-) Aufheizens des Werkstücks zur Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht.
- 30 Die Erfindung wird ebenfalls gelöst durch eine Vorrichtung zum stoffschlüssigen Verbinden zumindest zweier Werkstücke, bei der eine Temperierkammer für eine Temperierung, insbesondere Erwärmung, der Werkstücke eine

- 11 -

5 Einrichtung zum Aufbringen eines oberflächenmodifizierenden Mittels auf zumindest eines der Werkstücke aufweist. Vorteilhaft dient die Temperierkammer gleichzeitig dem stoffschlüssigen Verbinden, wie beispielsweise Verlöten oder Verschweißen, und der Oberflächenmodifikation der Werkstücke.

10 Bevorzugt ist die Einrichtung zum Aufbringen eines oberflächenmodifizierenden Mittels als Sprühdüse ausgebildet, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt selbst temperierbar ist. Genauso gut ist eine Temperierung des oberflächenmodifizierenden Mittels in einer Zuleitung der Einrichtung möglich.

Im übrigen ist die erfindungsgemäße Vorrichtung unter Umständen auf bekannte Weise aufgebaut, beispielsweise nach Art eines Vakuum- oder eines Durchlauflötofens.

15 Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus einem Metall und/oder einer oder mehreren Legierungen, umfassend das
10 Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes und das Behandeln dieses Werkstückes mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt des oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das bereitgestellte zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 40 bis 700°C, insbesondere von 80 bis 550°C, und das mindestens eine modifizierende
15 Mittel eine Temperatur von mindestens -200°C, insbesondere mindestens 0°C, und höchstens 100°C, insbesondere höchstens 80°C, aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus einem Metall und/oder einer oder mehreren Legierungen, umfassend das
20 Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes und das Behandeln dieses Werkstückes mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt des oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das mindestens eine modifizierende Mittel eine Temperatur von 80 bis 550°C, insbesondere von 80 bis 550°C, aufweist.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das bereitgestellte, zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 15 bis 80°C aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das bereitgestellte, zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 40 bis 660°C, insbesondere 80 bis 550°C, aufweist.

- 13 -

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das bereitgestellte zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 300 bis 550°C aufweist.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall oder eine Legierung Aluminium, Magnesium und/oder Kupfer enthält.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das modifizierende Mittel ein Salz, insbesondere ein Metallsalz insbesondere eines Elementes einer der Nebengruppen, insbesondere der Nebengruppen IV bis VI des PSE (Periodensystem der Elemente) aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das modifizierende Mittel ein Metallsalz eines Elementes der Hauptgruppe I, II, III oder IV des PSE aufweist.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das modifizierende Mittel eine Verbindung eines Elementes der Hauptgruppe V, VI, VII oder VIII des PSE aufweist.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das modifizierende Mittel ein CAB-Flussmittel aufweist, insbesondere Kaliumaluminiumhexafluorid.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das modifizierende Mittel ein Ammoniumsalz, insbesondere Ammoniumfluorid, Kaliumfluorid, Natrium- oder Kaliumsilikat, Natrium- oder Kaliumborat, Natrium- oder Kaliumaluminat und/oder zumindest eine vernetzbare Verbindung, wie beispielsweise eine metallorganische, insbesondere zirkon- oder titanorganische Verbindung und/oder zumindest eine siliziumorganische Verbindung oder dergleichen aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metallsalz in einer wässrigen Phase vorliegt, wobei deren pH-Wert insbe-

- 14 -

sondere zwischen 1 und 14, insbesondere zwischen 3 und 10, insbesondere zwischen 4 und 8 liegt.

- 5 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das CAB-Flussmittel, das Ammoniumsalz oder das Kaliumfluorid in einer Phase mit alkalischem pH-Wert vorliegt.
- 10 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das modifizierende Mittel Wasser, insbesondere voll entsalztes und destilliertes Wasser, oder eine wässrige Lösung enthaltend Ammoniak, Amine, Gase oder organische Säuren oder deren Salze oder Mischungen davon aufweist.
- 15 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Behandlung des Werkstückes durchgeführt wird, indem das mindestens eine modifizierende Mittel als Aerosol und/oder Dampf mit dem Werkstück in Kontakt gebracht wird, insbesondere auf dieses gesprüht wird.
- 15 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Behandlung des Werkstückes durchgeführt wird, indem das Werkstück in das mindestens eine, in Form einer insbesondere wässrigen Lösung vorliegende modifizierende Mittel getaucht oder mit diesem geflutet wird.
- 20 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Salz, insbesondere ein Metallsalz, ein CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid, Kaliumfluorid, Natrium- oder Kaliumsilikat, Natrium- oder Kaliumborat und/oder Natrium- oder Kaliumaluminat und/oder zumindest eine vernetzbare Verbindung, wie beispielsweise eine metallorganische, insbesondere zirkon- oder titanorganische Verbindung und/oder zumindest eine siliziumorganische Verbindung oder dergleichen in einer Matrix zur Behandlung des Werkstückes eingesetzt wird/werden.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die Matrix aus organischen, anorganischen Lösemitteln oder Mischungen davon aufgebaut ist.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein Salz, insbesondere ein Metallsalz, ein CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid, Kaliumfluorid, Natrium- oder Kaliumsilikat, Natrium- oder Kaliumborat und/oder Natrium- oder Kaliumaluminat und/oder metallorganische, insbesondere zirkon- oder titanorganische, oder siliziumorganische Verbindungen zur Behandlung des Werkstückes in einer Konzentration von 10 ppm bis 100000 ppm, insbesondere von 50 ppm bis 10000 ppm, eingesetzt wird/werden.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zu modifizierende Werkstück ein Wärmeübertrager ist, insbesondere ein CAB-gelöteter Wärmeübertrager.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zumindest eine modifizierende Mittel ein Biozid und/oder einen Korrosionshemmer aufweist oder auf der Oberfläche des Werkstücks erzeugt.
22. Oberflächenmodifiziertes Werkstück, hergestellt nach einem der vorhergehenden Verfahren.
23. Werkstück nach Anspruch 22, das in zumindest einem insbesondere nachfolgenden Schritt mit einem organischen oder anorganischen Beschichtungssystem versehen ist.
24. Werkstück nach Anspruch 23, wobei ein Beschichtungssystem ein Biozid aufweist und/oder hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften aufweist.
25. Verfahren zur insbesondere stoffschlüssigen Verbindung zumindest zweier Werkstücke insbesondere nach Anspruch 23 oder 24, umfassend die Schritte a) Bereitstellen der Werkstücke, b) insbesondere stoffschlüssiges Verbinden, insbesondere Verlöten oder Verschweißen, der Werkstücke miteinander und c) Oberflächenmodifizieren zumindest eines der Werkstücke, wobei insbesondere die Schritte b) und c) gemeinsam durchgeführt werden und Schritt c) nach einem der Ansprüche 1 bis 20 durchgeführt wird.

- 16 -

26. Vorrichtung zum stoffschlüssigen Verbinden zumindest zweier Werkstücke, insbesondere zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 25, mit einer Temperierkammer und einer in oder an der Temperierkammer angeordneten Einrichtung zum Aufbringen eines oberflächenmodifizierenden Mittels auf zumindest ein Werkstück.
27. Vorrichtung nach Anspruch 26, bei der die Einrichtung zum Aufbringen eines oberflächenmodifizierenden Mittels auf zumindest ein Werkstück als zumindest eine insbesondere temperierbare Sprühdüse ausgebildet ist.

5

10